

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-339959

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/40

G02B 5/20

G03F 7/004

// C09D 4/02

(21)Application number : 09-163521

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.1997

(72)Inventor : FUKUNAGA MASANORI
KOYANAGI TAKAO
KANO HIROKAZU

(54) COLORED PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to obtain the colored pattern without color stains by coating a substrate with a photosensitive color composition and prebaking it and after patternwise exposure and development, and then, postbaking it and irradiating it with ultraviolet rays.

SOLUTION: The substrate is coated with the photosensitive color composition and prebaked and patternwise exposed and developed and post treated, that is, post backed and irradiated with ultraviolet rays, thus permitting a color filter free from color stains to be formed, even if the postbaking is operated at a comparatively low temperature 80-170° C, and therefore, it is made easy to apply this pigment dispersed product to a film substrate or the like limited in high temperature treatment because of its material, and further its application to a device material and the like necessary to avoid high temperature.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A coloring pattern formation method, wherein it applies on a substrate and carry out predrying (prebake), and carry out pattern exposure, it develops a photosensitive coloring composition, it consists of a process of subsequently carrying out post-processing and a tail end process consists of post-dry (postbake) processing and UV irradiation treatment.

[Claim 2]The coloring pattern formation method according to claim 1 whose temperature of a post-drying process is 80-170 **.

[Claim 3]The coloring pattern formation method according to claim 1 or 2 which is a constituent which consists of a cross linking agent, a photopolymerization initiator, paints, and a solvent in which a photosensitive coloring composition has alkalis soluble resin and an acrylyl group (meta), and can cause crosslinking reaction more radically.

[Claim 4]The coloring pattern formation method according to claim 3 whose paints are a blue pigment or a green pigment.

[Claim 5]A coloring pattern formation method given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 whose substrates are glass, a silicon wafer, or a polymer film.

[Claim 6]A coloring hardening layer obtained by a coloring pattern formation method given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5.

[Claim 7]A light filter which has a coloring hardening layer of claim 6.

[Claim 8]An optical apparatus which has a light filter of claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a coloring pattern formation method useful to the light filter manufacture used for optical apparatuses, such as a liquid crystal display (LCD), an electronic display, and a color separation device (CCD).

[0002]

[Description of the Prior Art] Manufacturing methods of the light filter used for optical apparatuses, such as a liquid crystal display, an electronic display, and CCD, include a staining technique, print processes, a pigment dispersion method, an electrodeposition process, etc. A color characteristic is inferior to a heatproof, light-proof, and chemical resistance in it, although the light filter by a staining technique is excellent, the light filter by print processes is inferior to definition and surface smooth nature, and an electrodeposition process has the problem that a complicated pattern is difficult for formation.

[0003] The colored image which the light filter by a pigment dispersion method was manufactured on the other hand by forming a picture with the coloring composition which made the photo-setting resin distribute paints, and could simplify the manufacturing process because dyeing is unnecessary, and was obtained is excellent in light-proof and heat resistance, and has an advantage which can form a highly precise picture.

[0004] The colored image formation method by this pigment dispersion method currently used for the general present, A photosensitive coloring composition is applied on a glass substrate or a substrate like a wafer (application process). Next, after performing bake and making a film form (predrying process), it irradiates with ultraviolet rays through a desired mask, and irradiation portions were stiffened (pattern exposure process), non-irradiation portions were removed by the development, the colored image was obtained (developing process), and also it heat-treated (back drying process) and the hardening layer of the colored image has been obtained. For example, in primary color light filter formation, this process of a series of is repeated 3 times, is carried out, and the three-primary-colors light filter is formed.

[0005] A photopolymerization initiator generates an activity radical by optical exposure, this attacks an acrylyl group (meta), and this method applies the principle which induces a polymerization reaction. That is, if a cross linking agent has an acrylyl group (meta), crosslinking reaction will occur and harden. Generally this reaction has a quick cure rate, and since a hardening layer is obtained for a short time, it is used in many fields.

[0006] Although the coloring layer of three colors is usually formed in light filter formation, there is a problem that the color contamination by other colors, especially blue and the color contamination which receives green are large. In order to prevent this color contamination, in early stages, the colorless negative-mold photopolymer was used as a resist-printing film. These days, the formation method which does not have color contamination without using a resist-printing film by carrying out a back drying process above 200 °C at an elevated temperature is performed (JP, 7-209515, A). However, there is an obstacle of the application to the substrate to the material by high temperature drying treatment influenced and used, for example, a film substrate.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A light filter formation method which does not have the color contamination by a low-temperature drying process more is desired.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above problems. Namely, this invention applies (1) photosensitive coloring composition on a substrate, and carries out predrying (prebake). A coloring pattern formation method, wherein carry out pattern exposure, it develops negatives, it consists of a process of subsequently carrying out post-processing and a tail end process consists of post-dry (postbake) processing and UV irradiation treatment, (2) A coloring pattern formation method given in (1) whose temperature of a back drying process is 80-170 °C, (3) A cross linking agent from which a photosensitive coloring composition has alkalis soluble resin and an acrylyl group (meta), and can start crosslinking reaction more radically, (1) which is a photopolymerization initiator, paints, and a constituent that consists of solvents, or a coloring pattern formation method given in (2), A turn formation

method, a coloring pattern formation method given in (3) whose (4) paints are a blue pigment or a green pigment, (5) (1) whose a substrate is glass, a silicon wafer, or a polymer film thru/or a coloring pattern formation method given in any 1 paragraph of (4), It is related without an optical apparatus which has a light filter which has a coloring hardening layer and a coloring hardening layer of (7) and (6) which were obtained by (6), (1) to (5) with a coloring pattern formation method of a statement, and a light filter of (8) and (7).

[0009]

[Embodiment of the Invention]Although the photosensitive coloring composition in particular used for this invention is not limited, what consists of the cross linking agent which has alkalis soluble resin and an AKUOIRU (meta) group, and can cause crosslinking reaction more radically, a photopolymerization initiator, paints, a solvent, etc. is good.

[0010]Although there is no restriction in particular as alkalis soluble resin, especially the high molecular compound that has a carboxyl group to a unit is useful. As a high molecular compound which has a carboxyl group to a unit, the partial esterification material of maleic acid and a maleic anhydride, the partial amidation thing of a maleic anhydride, or the compound that has a unit which consists of acrylic acid (meta) which may have a substituent is mentioned, for example.

[0011]As the partial esterification material of maleic acid and a maleic anhydride, and a partial amidation thing of a maleic anhydride, For example, the partial esterification material of a maleic anhydride, hydrolyzate, the partial amidation thing of a maleic anhydride, After obtaining a copolymerization compound by polymerizing the monomers, the maleic acid, or the maleic anhydride of styrene, such as styrene and alpha-alkyl styrene, or the derivative of those, Alcohols, such as water or methanol, ethanol, and propanol, or 2-hydroxyethyl acrylate — and, [pentaerythritol doria] The method of carrying out hydrolysis or partial esterification in the acrylic ester etc. in which alcoholic hydroxy groups, such as polyethylene-glycol monoacrylate, remained, The high molecular compound obtained by the method of carrying out partial amidation of the amines, such as aniline and benzylamine, can be raised. As conversion of esterification or amidation, the thing of a maleic anhydride unit which not less than 80% carried out ring breakage, and has reacted more preferably not less than 70% is desirable. When conversion is less than 70%, preservation stability is missing, and the solubility over alkali becomes low, and it becomes a cause of residue again, and is not desirable.

[0012]As a high molecular compound containing the unit which consists of acrylic acid (meta) which may have a substituent, For example (meta), the high molecular compound obtained by carrying out copolymerization of monomers and acrylic acid (meta), such as a homopolymerization thing of acrylic acid, ethylene, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, acrylic ester (meta), is mentioned.

[0013]the weight average molecular weight (Mw) of these alkalis soluble resin — usually — 1,000-200,000 — desirable — 1,500-150,000 — 2,000-80,000 are still more preferred. When it becomes insufficient hardening weight average molecular weight in the case of less than 1,000 and weight average molecular weight exceeds 200,000, a detailed pattern is no longer obtained and it is not suitable.

[0014]As for these amount used, when solid content of the photosensitive coloring composition of this invention is made into 100% (weight), it is desirable that it is 10 to 50% preferably 5 to 60%. When the amount used is less than 5%, the spreading nature to a substrate is not enough, and when exceeding 60% conversely, there is a possibility that hardenability may fall.

[0015]The photopolymerization nature compound which has at least one or more ethylenic unsaturated double bonds as a cross linking agent used for the photosensitive coloring composition of this invention can use, and it is *****. For example, there are the following. Ethyl acrylate, butyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, Although ester of the acrylic acid of univalent [such as ethylene glycol dimethacrylate, penta ERIS RITORUTO (meta) acrylate and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate,] or polyhydric alcohol or methacrylic acid, etc. are used, it is not limited to these.

[0016]As for these amount used, when solid content of the photosensitive coloring composition of this invention is made into 100% (weight), it is desirable that it is 10 to 40% preferably 5 to 50%. When the amount used is less than 5%, sufficient hardening layer is not obtained but the amount used exceeds 50% conversely, there is a possibility that a detailed pattern may no longer be obtained.

[0017]As a photopolymerization initiator, there is no restriction in particular and For example, benzyl, benzoin ether, Benzoin butyl ether, benzoin propyl ether, benzophenone, 3,3'-dimethyl- 4-methoxybenzophenone, benzoylbenzoic acid, The esterification material of benzoylbenzoic acid, 4-benzoyl-4'-methyl di phenylsulfide, Benzyl dimethyl ketal, 2-butoxyethyl-4-methylamino benzoate, A chloro thioxan ton, methylthio xanthone, an ethyl thioxan ton, An isopropyl thioxan ton, a dimethyl thioxan ton, diethylthio xanthone, A diisopropyl thioxan ton, dimethyl aminomethyl benzoate, Dimethylamino isoamyl benzoate ester, 1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, methylbenzoyl formate, 2-methyl-1-(4-methylthio phenyl)-2-morpholinopropane 1-one, 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- Butan-1-one, 2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylscrew imidazole, 2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetra-(4-methoxyphenyl) screw imidazole, etc. are mentioned. They can be used these photopolymerization initiators being able to be

independent or combining them two or more sorts.

[0018]As for these amount used, when solid content of the photosensitive coloring composition of this invention is made into 100%, it is desirable that it is 1 to 25% preferably 0.5 to 30%. When sufficient cure rate is not obtained when the amount used is less than 0.5%, and exceeding 30%, there is a possibility that a detailed pattern may no longer be obtained.

[0019]In this invention, an organic color and an inorganic pigment can be used fair as paints. As an organic color, there is no restriction in particular and For example, an anthraquinone system, a phthalocyanine system, A benzoimidazolone system, a quinacridone series, an azo chelate system, azo, Paints, such as an isoindolinone system, a pyran SURON system, an indanthrone system, an ANSURA pyrimidine system, a dibromo ANZANSURON system, a flavan SURON system, a perylene system, a peri non system, a kino FUTARON system, a thioindigo system, and a dioxazine system, are mentioned. For details, what is written on the organic color part of a color material engineering handbook (edited by Japan Society of Colour Material) can be used. Two or more sorts can be used if needed, being able to be independent or combining.

[0020]As an inorganic pigment which can be used for this invention, There is no restriction in particular and For example, composite metal oxide paints, carbon black, black low hypo—ic acid titanium nitride, Titanium oxide, barium sulfate, a flower of zinc, lead sulfate, yellow lead, red ocher, ultramarine, Metallic oxides, such as Prussian blue, chrome oxide, antimony white, iron black, red lead oxide, zinc sulfide, cadmium yellow, cadmium red, zinc, manganese purple, cobalt purple, barium sulfate, and magnesium carbonate, metallic sulfide, sulfate, metal hydroxide, metallic carbonate, etc. are mentioned. They can be used if needed, these being able to be independent or combining them two or more sorts.

[0021]As amount of these paints used, when solid content of the photosensitive coloring composition of this invention is made into 100% (weight), it is 10 to 50% preferably 5 to 60%. Such concentration is determined by thickness, a color characteristic, etc. for which a hardening layer asks. Although red, blue, green, black, yellow, magenta, cyanogen, etc. are raised, the hue of the paints used by this invention is preferred when blue and green demonstrate the effect of this invention enough.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-339959

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	P I
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40 5 0 1
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 0 5
# C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-163521	(71) 出願人	000004066 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)6月6日	(72) 発明者	福永 誠規 埼玉県与野市上落合1090
		(72) 発明者	小柳 敏夫 東京都板橋区藤原3-31-9
		(72) 発明者	狩野 浩和 埼玉県与野市上落合6-8-22-404

(54) 【発明の名称】 着色パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】色汚染のない着色パターンを得ること。

【解決手段】感光性着色組成物を基板上に塗布し、前乾燥（ブレイク）し、パターン露光し、現像し、ついで後処理する工程からなり、後処理工程が後乾燥（ポストベーク）処理と紫外線照射処理とからなることを特徴とする着色パターン形成方法。

(2)

特開平10-339959

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】感光性着色組成物を基板上に塗布し、前乾燥（プレバーク）し、パターン露光し、現像し、ついで後処理する工程からなり、後処理工程が後乾燥（ポストバーク）処理と紫外線照射処理とからなることを特徴とする着色パターン形成方法。

【請求項2】後乾燥処理の温度が80～170℃である請求項1に記載の着色パターン形成方法。

【請求項3】感光性着色組成物が、アルカリ可溶性樹脂、（メタ）アクリロイル基を有しラジカルにより架橋反応を起こし得る架橋剤、光重合開始剤、顔料、及び溶剤からなる組成物である請求項1又は2に記載の着色パターン形成方法。

【請求項4】顔料が青色顔料又は緑色顔料である請求項3に記載の着色パターン形成方法。

【請求項5】基板がガラス、シリコンウエハー又はポリマーフィルムである請求項1乃至4のいずれか1項に記載の着色パターン形成方法。

【請求項6】請求項1乃至5のいずれか1項に記載の着色パターン形成方法によって得られた着色硬化膜、

【請求項7】請求項6の着色硬化膜を有するカラーフィルター。

【請求項8】請求項7のカラーフィルターを有する光学装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置（LCD）、電子表示装置、色分解デバイス（CCD）等の光学装置に使用されるカラーフィルター製造に有用な着色パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置、電子表示装置、CCD等の光学装置に使用されるカラーフィルターの製造方法としては、染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等がある。染色法によるカラーフィルターは、色特性は優れたものの、耐熱、耐光、耐薬品性に劣り、印刷法によるカラーフィルターは、解像性、表面の平滑性に劣り、電着法は複雑なパターンが形成困難という問題がある。

【0003】一方、顔料分散法によるカラーフィルターは、光硬化性樹脂に顔料を分散させた着色組成物により画像を形成することにより製造され、染色が不要なことで製造工程が簡略化でき、また得られた着色画像は、耐熱、耐光性に優れ、高精度の画像を形成できる利点がある。

【0004】現在一般に使用されているこの顔料分散法による着色画像形成方法は、感光性着色組成物をガラス基板やウエハーのような基板上に塗布し（塗布工程）、次にバークを行い膜を形成させた後（前乾燥工程）、所

り除き着色画像を得（現像工程）、更に熱処理（後乾燥工程）を行い着色画像の硬化膜を得ている。例えば原色カラーフィルター形成においてはこの一連の工程を3回繰り返して3原色カラーフィルターを形成している。

【0005】この方法は、光照射により光重合開始剤が活性ラジカルを生成し、これが（メタ）アクリロイル基を攻撃、重合反応を誘発する原理を応用したものである。即ち、架橋剤が（メタ）アクリロイル基を有すると、架橋反応が起こり、硬化する。この反応は一般に硬化速度が速く、短時間で硬化膜が得られることから、多くの分野で利用されている。

【0006】カラーフィルター形成においては通常3色の着色膜が形成されるが、他の色による色汚染、特に青色や緑色に対する色汚染が大きいという問題がある。この色汚染を防ぐために防染膜として無色のネガ型感光性樹脂が初期には使用されていた。最近では後乾燥工程を高温度例えば200℃以上で実施することにより防染膜を使用しないで色汚染の無い形成方法が行われている（特開平7-209515）。しかし、高温乾燥処理による材料への影響、また使用する基板、例えばフィルム基板への適用の障害がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】より低温乾燥工程による色汚染の無いカラーフィルター形成方法が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。即ち、本発明は（1）感光性着色組成物を基板上に塗布し、前乾燥（プレバーク）し、パターン露光し、現像し、ついで後処理する工程からなり、後処理工程が後乾燥（ポストバーク）処理と紫外線照射処理とからなることを特徴とする着色パターン形成方法、（2）後乾燥工程の温度が80～170℃である

（1）に記載の着色パターン形成方法、（3）感光性着色組成物が、アルカリ可溶性樹脂、（メタ）アクリロイル基を有しラジカルにより架橋反応を起こし得る架橋剤、光重合開始剤、顔料、及び溶剤からなる組成物である（1）又は（2）に記載の着色パターン形成方法、ター形成方法、（4）顔料が青色顔料又は緑色顔料である（3）に記載の着色パターン形成方法、（5）基板がガラス、シリコンウエハー又はポリマーフィルムである（1）乃至（4）のいずれか1項に記載の着色パターン形成方法、（6）（1）乃至（5）に記載の着色パターン形成方法によって得られた着色硬化膜、（7）（6）の着色硬化膜を有するカラーフィルター、（8）（7）のカラーフィルターを有する光学装置、に関する。

【0009】

(3)

特開平10-339959

3

4

タ) アクリル基を有しラジカルにより架橋反応を起こしうる架橋剤、光重合開始剤、顔料、溶剤などからなるものがよい。

【0010】アルカリ可溶性樹脂としては特に制限はないが、カルボキシル基をユニットに有する高分子化合物は特に有用である。カルボキシル基をユニットに有する高分子化合物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化合物、無水マレイン酸の部分アミド化合物、もしくは置換基を有しても良い(メタ)アクリル酸からなるユニットを有する化合物が挙げられる。

【0011】マレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化合物、無水マレイン酸の部分アミド化合物としては、例えば無水マレイン酸の部分エステル化合物、加水分解物、無水マレイン酸の部分アミド化合物、スチレン、 α -アルキルスチレン等のスチレン、又はその誘導体のモノマー類とマレイン酸又は無水マレイン酸を重合することにより共重合化合物を得た後、水、もしくはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、もしくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート等のアルコール性ヒドロキシ基の残存したアクリル酸エステル等に加水分解あるいは部分エステル化させる方法や、アニリン、ベンジルアミン等のアミン類を部分アミド化させる方法により得られる高分子化合物物があることができる。エステル化やアミド化の反応率としては、無水マレイン酸ユニットの70%以上、より好ましくは80%以上が開環し反応していることが望ましい。反応率が70%未満の場合、保存安定性に欠け、アルカリに対する溶解性が低くなり、残渣の原因となり好ましくない。

【0012】置換基を有しても良い(メタ)アクリル酸からなるユニットを含む高分子化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸の単体重合物や、エチレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル等のモノマー類と(メタ)アクリル酸を共重合する事によって得られる高分子化合物が挙げられる。

【0013】これらのアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、通常、1,000~2,000,000、好ましくは1,500~150,000、さらに、2,000~80,000がより好ましい。重量平均分子量が1,000未満の場合硬化が不十分となり、また、重量平均分子量が2,000,000を超える場合、微細なパターンが得られなくなり適当でない。

【0014】これらの使用量は、本発明の感光性着色組成物の固形分を100%(重量)とした時、5~60%、好ましくは10~50%であることが望ましい。使用量が5%未満の場合、基板に対する塗布性が充分でな

16

20

30

40

【0015】本発明の感光性着色組成物に使用される架橋剤としてはエチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ以上有する光重合性化合物が用いられる。例えば以下のものがある。エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、シペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の1価又は多価アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル等が使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0016】これらの使用量は、本発明の感光性着色組成物の固形分を100%(重量)とした時、5~50%、好ましくは10~40%であることが望ましい。使用量が5%未満の時、充分な硬化膜が得られず、逆に使用量が50%を超える場合、微細なパターンが得られなくなるおそれがある。

【0017】光重合開始剤としては、特に制限はなく、例えばベンジル、ベンゾインエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸のエステル化合物、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンジルジメチルケタール、2-メトキシエチル-4-メチルアミノベンゾエーテル、クロロチオキサン、メチルチオキサン、エチルチオキサン、イソプロピルチオキサン、ジメチルチオキサン、ジエチルチオキサン、ジイソプロピルチオキサン、ジメチルアミノメチルベンゾエーテル、ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフェオメー、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(4-メチルフェニル)ビスイミダゾール等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独又は2種以上組み合わせで使用することができる。

【0018】これらの使用量は、本発明の感光性着色組成物の固形分を100%としたとき、0.5~30%、好ましくは1~25%であることが望ましい。使用量が0.5%未満の場合、充分な硬化速度が得られず、また

(4)

特開平10-339959

5

【0019】本発明において顔料としては有機顔料、無機顔料を区別なく用いることができる。有機顔料としては、特に制限はなく、例えばアントラキノン系、フタロシアニン系、ベンジイミダゾロン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ヒラノスロン系、インダノスロン系、アンサラリミジン系、ジプロモアンザノスロン系、フラバノスロン系、ペリレン系、ペリノロン系、キノフタロン系、テオインジゴ系、ジオキサジン系等の顔料が挙げられる。詳細は、色材工学ハンドブック（色材協会編）の有機顔料部に書かれてあるものが使用できる。また、必要に応じて、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0020】本発明に用いることができる無機顔料としては、特に制限はなく、例えば複合金属酸化物顔料、カーボンブラック、黒色低次酸化チタン、酸化チタン、硫酸バリウム、亜鉛等、硫酸鉛、黄色鉛、ベンガラ、群青、紺青、酸化クロム、アンチモン白、鉄黒、鉛丹、硫化亜鉛、カドミウムエロー、カドミウムレッド、亜鉛、マンガン紫、コバルト紫、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等の金属酸化物、金属炭化物、硫酸塩、金属水酸化物、金属炭酸塩等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0021】これらの顔料の使用量としては、本発明の感光性着色組成物の顔彩分を100％（重量）とした時、5〜60％、好ましくは10〜50％である。これらの濃度は、硬化膜の所望する膜厚、色特性等によって決定される。又、本発明で使用する顔料の色相は赤色、青色、緑色、黒色、黄色、マゼンタ、シアン等があげられるが、青色や緑色が本発明の効果を十分発揮させる上で好ましい。

【0022】上記感光性着色組成物を得るために使用される有機溶剤としては特に制限はなく、例えば、ケトン系、アルコール系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ酢酸エステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル類、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のプロピオン酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール

6

エステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等を挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0023】本発明で使用する感光性着色組成物は、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤、顔料分散液、光重合開始剤、及び所望により溶媒を、ディゾルバー等の分散機を用いて分散し調製される。仕込み順序は任意であり限定されない。また、必要に応じて高圧分散処理等の再分散化処理を施したり、濾過を行い夾雑物を取り除いて使用される。また、さらに必要に応じて基膜との密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系の界面活性剤及び紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等の各種添加剤を使用することができる。

【0024】本発明で使用する基膜としては、例えばガラス基膜、シリコンウェハ又はポリマーフィルム等があげられる。ポリマーフィルムとしては、例えばポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン等のフィルムがあげられる。

【0025】本発明で使用する感光性着色組成物により得られる着色硬化膜のパターンは通常次のように作成される。即ち、前記の方法で得られた感光性着色組成物を基膜上に、スピンコート法、ロールコート法、印刷法、バーコート法等の方法で、膜厚が通常0.3〜5μmになるように塗布し（塗布工程）、通常80〜110℃の温度で加熱を行い焼く（前乾燥工程）。乾燥手段としてはホットプレート、クリーンオープン等で行う。次に紫外線等の光をライナーもしくはステップ等の露光装置を用い、所望するパターン（例えばストライプパターン、ドットパターン）の描かれたマスクを通して照射（パターン露光工程）。次いで無機アルカリ（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等）或いは有機アルカリ（例えばテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド）と界面活性剤からなる露光後処理液（現像工程）、水洗後処理を行う。後処理は通常、80〜170℃の低い温度での後乾燥処理と紫外線の全面照射の処理をして1日目（第1段階）のパターンを得る。乾燥手段としてはホットプレート、クリーンオープン等で行う。次いで同様にして2日目（第2段階）、3日目（第3段階）の着色膜を形成することにより、原色もしくは顔色系のカラーフィルターが得られる。得られたパターンは、色汚染のない実用的なカラーフィルター用着色硬化膜のパターンである。尚、3日目（第3段階）は紫外線照射処理を省略してもよい。又、赤色の着

(5)

特開平10-339959

7

8

【0026】紫外線の全面照射の処理における紫外線照射光源としては紫外線を発生するものであれば特に制限はなく、例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、低圧水銀灯等があげられる。紫外線照射量としては例えば500W/超高圧水銀灯(基板面で365nmにおける照射強度30mW/cm²)の場合、通常10秒〜30分、好ましくは1分〜10分である。また、後乾燥処理における加熱温度、時間と紫外線照射量の関係は着色パターン形成製造における生産性とも結び、工程にマッチングするように選択できるが、一般的には加熱温度が高く、時間が長ければ、紫外線照射量すなわち照射時間は少なくて済む。また、後乾燥処理と紫外線照射処理の順序については特に制限するものではなく、紫外線照射処理後後乾燥処理を行っても、後乾燥処理と紫外線照射を同時にしてもよいが、後乾燥処理後、紫外線照射処理することが好ましい。

【0027】着色パターンに使用されるR(レッド)は一般的にG(グリーン)やB(ブルー)に比べて汚染されにくい(色度のx、y、Y及び透過率%が変化しにくい)性質を有している。このため第1段階及び第2段階のパターンがB又はGの時、膜の表面が平滑でなかったり、乾燥が充分でない場合は次の段階のパターン形成に用いる着色剤によって汚染されてしまう。したがって着色パターン形成の順序と後乾燥工程における紫外線照射の回数については、例えば原色系(RGB)においてはB→R→G(1色目: B、2色目: R、3色目: Gとする。以下同様に表示)の順序に着色パターンを形成する場合にはBの段階で紫外線照射を1回行うだけで良いが、B→Rの場合にはB及びG何れにおいても紫外線照射が必要となる。以下組み合わせと紫外線照射回数を示すと以下ようになる。R→G→B(Gで1回)、R→B→G(Bで1回)、G→B→R(GとBで2回)、G→R→B(Gで1回)、B→G→R(BとGで2回)、B→R→G(Bで1回)。尚、着色パターンを形成する感光性着色組成物の色相としては上記原色系以外にブラック、補色系のイエロー、マゼンタ、シアン等がある。

【0028】本発明の光学装置は、上記の方法で製造されたカラーフィルターを使用したもので、例えばCCD、撮像素子、ビデオカメラ、デジタルカメラ、プロジェクター、カラーセンサー、LCD等があげられる。

【0029】

【実施例】実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0030】調製例1

アルカリ可溶性樹脂としてベンジルメタクリレート69モル%、メタクリル酸31モル%からなる樹脂(重畳

22%溶液18.71g、架橋剤としてカヤラッドDPHA(日本化薬(株)製)の40%PGMEA溶液8.54g、光重合開始剤としてイルガキュア907(チバガイギー製 光重合開始剤)1.18g、カヤキュア-D-ETX-S(日本化薬製 光重合開始剤)0.59g、溶媒としてPGMEA16.27g、シクロヘキサノン4.61g、C1ビグメントレッド177/C1ビグメントイエロー83=75/25の重畳比(以下同じ)からなる顔料20重畳部、分散剤4重畳部、PGMEA53.2重畳部、シクロヘキサノン22.8重畳部からなる顔料分散液を49.14gを混合し、本発明で使用する感光性赤色組成物を得た。

【0031】調製例2

アルカリ可溶性樹脂としてベンジルメタクリレート68モル%、メタクリル酸32モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10モル%、メタクリル酸5モル%からなる樹脂(重畳平均分子重: 20,000)のPGMEA22%溶液21.82g、架橋剤としてカヤラッドDPHA(日本化薬製)4.43g、添加剤としてテクモアVG3101L(三井石油化学製エポキシ樹脂、密着性調整剤)1.02g、光重合開始剤としてイルガキュア369(チバガイギー製 光重合開始剤)2.05g、カヤキュア-D-ETX-S(日本化薬製光重合開始剤)1.02g、ヒミダゾール(黒色化剤 光重合開始剤)1.02g、溶媒としてPGMEA27.34g、シクロヘキサノン0.44g、C1ビグメントグリーン36/C1ビグメントイエロー83=90/10の比からなる顔料17.74重畳部、分散剤7.0重畳部、PGMEA52.3重畳部、シクロヘキサノン22.4重畳部からなる顔料分散液を40.84gを混合し、本発明で使用する感光性緑色組成物を得た。

【0032】調製例3

アルカリ可溶性樹脂として、ベンジルメタクリレート75モル%、メタクリル酸25モル%からなる樹脂(重畳平均分子重: 22,000)のPGMEA22%溶液33.35g、架橋剤としてカヤラッドDPHA(日本化薬製)6.77g、光重合開始剤としてイルガキュア907(チバガイギー製 光重合開始剤)2.82g、カヤキュア-D-ETX-S(日本化薬製 光重合開始剤)1.41g、溶媒としてPGMEA18.87g、シクロヘキサノン11.39g、C1ビグメントブルー15/C1ビグメントバイオレット23=95/5の比からなる顔料19.70重畳部、分散剤3.55重畳部、PGMEA76.75重畳部からなる顔料分散液を25.39gを混合し、本発明で使用する感光性青色組成物を得た。

【0033】実施例1

(6)

特開平10-339959

9

19

を、ガラス基板上に膜厚が1μmになるようにスピンナーを用いて塗布した後、表面温度80℃のホットプレート上で2分間ブリベークを行い、感光膜を得た。これに、500W超高压水銀灯に、東芝ガラス製UV-D35及びV42ガラスフィルターを装着し取り出した365nmの紫外線を照射した。その際の照射強度は100mJ/cm²であった。その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)0.1%及びエマルゲンA-60(花王製界面活性剤)0.2%からなる水溶液にて現象処理を行い、次いで表面温度160℃のホットプレート上で5分間ポストベーク、引き続き冷却した基板を500W超高压水銀灯(365nmにおける照射強度30mW/cm²)にて紫外線を5分間全面照射を行った。全面照射における色度の変化は認められなかった。

【0034】次に調製例1で得られた感光性赤色着色組成物を上記で得られた青色硬化膜基板上に感光性青色組成物の場合と同様に塗布、ブリベーク、パターン露光、現象、ポストベークを行った。但し紫外線の全面照射は行わなかった。赤色硬化膜形成後の青色硬化膜部の色度を観察したところ色度の変化は認められなかった。次に調製例2で得られた感光性緑色着色組成物を上記で得られた青色/赤色硬化膜基板上に感光性青色組成物の場合と同様

表1

No.	実施例1				実施例2				比較例1			
	x	y	Y	Tk	x	y	Y	Tk	x	y	Y	Tk
1.	0.151	0.114	14.06	83	0.148	0.108	12.64	81	0.154	0.120	15.10	85
2.	0.152	0.115	14.28	83								
3.	0.151	0.114	14.01	83	0.148	0.108	12.67	81	0.156	0.121	11.71	73
4.	0.152	0.115	14.13	83	0.148	0.108	12.64	81	0.155	0.119	13.11	63

【0038】No. 1: ブルー塗膜パターンニング後(後乾燥処理後、紫外線照射処理前)の測定

No. 2: 紫外線照射処理後の測定

No. 3: 赤色塗膜パターンニング後の測定

No. 4: 緑色塗膜パターンニング後の測定

x, y, Y: 色度座標において、xは色相、yは彩度、Yは明度を示す。

Tk: 紫外可視スペクトルにおいて、ブルー塗膜の450nmにおける透過率を示す。

【0039】表1から、本発明方法により得られたカラーフィルターは赤色塗膜パターンニング後や緑色塗膜パターンニング後でも明度、ブルー塗膜の450nmにおける透過率において変化は見られない。これに対し、後処理工程で紫外線照射処理を行わない比較例のものである、明度、ブルー塗膜の450nmにおける透過率がいずれも低下しており、ブルー塗膜が汚染されていることが判る。

【0040】実施例3

カラーフィルターパターン形成を青、緑、赤の順序で実

* 様に塗布、ブリベーク、パターン露光、現象、ポストベークを行った。緑色硬化膜形成後の青色硬化膜部の色度を観察したところ色度の変化は認められなかった。また赤色硬化膜部の色度も同様に緑色硬化膜形成前後で変化は認められなかった。パターン形成前後の色度及びブルー塗膜の450nmにおける透過率の結果を表1に示した。

【0035】実施例2

ポストベーク温度を160℃から130℃へ変更した以外は実施例1と同様に行った。パターン形成前後の色度変化を表1に示したが、色度及びブルー塗膜の450nmにおける透過率変化は認められなかった。

【0036】比較例1

実施例1における後乾燥(ポストベーク)工程において紫外線の全面照射を行わない以外は実施例1と同様に行った。1色目の青色硬化膜は2色目、3色目のパターン形成時に色汚染(表1に示す明度Yの低下)の度合いが実施例1、2の場合より大きく、カラーフィルターとして実用に達しない。パターン形成前後における色度及びブルー塗膜の450nmにおける透過率の結果を表1に示した。

【0037】

【表1】

を用いて塗布した後、表面温度80℃のホットプレート上で2分間ブリベークを行い、感光膜を得た。これに、500W超高压水銀灯に、東芝ガラス製UV-D35及びV42ガラスフィルターを装着し取り出した365nmの紫外線を照射した。その際の照射強度は100mJ/cm²であった。その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)0.1%及びエマルゲンA-60(花王製界面活性剤)0.2%からなる水溶液にて現象処理を行い、次いで表面温度160℃のホットプレート上で5分間ポストベーク、引き続き500W超高压水銀灯(365nmにおける照射強度30mW/cm²)にて紫外線を5分間全面照射を行った。全面照射における色度及びブルー塗膜の450nmにおける透過率の変化は認められなかった。

【0041】次に調製例2で得られた感光性緑色着色組成物を上記で得られた青色硬化膜基板上に感光性青色組成物の場合と同様に塗布、ブリベーク、パターン露光、現象、ポストベーク、紫外線の全面照射を行った。照射方

11

かった。次に調製例1で得られた感光性赤色着色組成物を上記で得られた青色/緑色硬化膜基板上に感光性青色組成物の場合と同様に塗布、ブリベーク、パターン露光、現像、ポストベークを行った。赤色硬化膜形成後の青色硬化膜部の色度を観察した所色度の変化は認められなかった。また緑色硬化膜部の色度等も同様に赤色硬化膜形成前後で変化は認められなかった。

【0042】比較例2

実施例3における後乾燥（ポストベーク）工程において、紫外線の全面照射を1色目の青色で行い、2色目の緑で行わない以外は実施例3と同様に行った。1色目の青色硬化膜は2色目、3色目のパターン形成時に色汚染が起らなかったが、2色目の緑は3色目の赤色パターン形成において色汚染が観察された。

【0043】

【発明の効果】本発明の着色パターン形成方法は、最終

(7)

特開平10-339959

12

工程において紫外線照射処理と後乾燥（ポストベーク）処理を行うものである。従来の顔料分散感光性着色組成物を使用するカラーフィルター形成方法において、色汚染防止の為に通常200℃以上の乾燥工程を必要としてきたのに対し、本発明の着色パターン形成方法では80～170℃という比較的低い温度で後乾燥（ポストベーク）処理を行っても、色汚染の無いカラーフィルターを形成することができ、材質上高温処理の制限があるフィルム基板等への顔料分散着色物の適用を、また高温をさける必要のあるデバイス材料等への適用を容易にする。また、本発明の着色パターン形成方法は、色純度、表面硬化性、表面平滑性に優れ、特に液晶表示装置、電子表示装置等の光学装置に使用される高精度かつ高精細な着色パターンを比較的低い温度で簡便に製造することができ。

10